

УДК 669.18.032

©Харлашина О.А.¹, Яценко А.Н.²

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО-МЫШЬЯК

В статье выполнен анализ зависимости плотности и поверхностного натяжения железомышьяковистых расплавов от концентрации мышьяка. Представлены данные поверхностных свойств расплавов Fe-As, рассчитана адсорбция мышьяка по Гиббсу и работа адгезии при различном содержании мышьяка в расплаве.

Ключевые слова: поверхностная энергия, адсорбция, межфазное натяжение, работа адгезии.

Харлашина О.А., Яценко А.М. Поверхневі властивості та щільність розплавів залізо-миш'як. У статті виконаний аналіз залежності щільності і поверхневого натягу залізомиш'яковистих розплавів від концентрації миш'яку. Наведені дані поверхневих властивостей розплавів Fe-As, розрахована адсорбція миш'яку по Гіббсу і робота адгезії при різному вмісті миш'яку в розплаві.

Ключові слова: поверхнева енергія, адсорбція, міжфазний натяг, робота адгезії.

O.A. Kharlashina, A.N. Yatsenk. Surface properties and density of iron-arsenic melts. In the article the analysis of dependence of density and surface-tension of iron-arsenic fusions upon the concentration of arsenic was determined. The article also contains the data of surface properties of Fe-As melt, arsenic adsorption was evaluated according to Gibbs, as well as adhesion work for various arsenic concentration in the melt.

Keywords: superficial energy, adsorption, interphase tension, work of adhesion.

Постановка проблемы. Основой информации о строении расплавленных металлов и сплавов остаётся экспериментальное изучение их свойств и структуры. Поэтому при разработке рациональной технологии выплавки высококачественных марок сталей, их раскисления, модифицирования и внепечной обработки весьма актуальным вопросом являются исследования физико-химических свойств и термодинамических характеристик расплавов системы железо-мышьяк.

Анализ последних исследований и публикаций. В последние несколько десятилетий значительно возрос интерес к поверхностным явлениям в металлургических расплавах. Об этом свидетельствует большое число экспериментальных и теоретических исследований, появившихся в литературе [1,2].

Наряду с опытными и теоретическими определениями поверхностных свойств расплавов известны обобщения, позволяющие математически описать изотермы натяжения.

Целью настоящей работы явилось экспериментальное и теоретическое изучение по-
¹преподаватель высшей категории, Мариупольский колледж ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

²ассистент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

верхностных свойств металлических систем железо - мышьяк на границе с газом с учётом состояния изученности поверхностных свойств расплавов черной металлургии и необходимости проведения дальнейших исследований.

Изложение основного материала. Исследования влияния мышьяка на поверхностное натяжение и плотность жидкого железа выполняли методом «большой» и «лежащей» капли. Для проведения эксперимента нами разработана и сконструирована установка [3], состоящая из высоковакуумной печи сопротивления вертикальной компоновки, системы автоматического поддержания капли в строго горизонтальном положении, приспособления для герметизации печи сопротивления, систем для очистки инертного газа и получения водорода. Устройство печи сопротивления и методика исследования приведены в работах [3, 4], печь работает в вакууме и защитной атмосфере нейтральных газов при температуре до 2000°С.

Работу выполняли с графитовым нагревателем, для защиты расплава от загрязнений внутри нагревателя помещали циркониевые экраны. При работе в защитной атмосфере использовали аргон марки ОЧ, который из баллона пропускали через систему осушки и очистки от кислорода. Температуру расплава измеряли термопарой ПР-30/6, горячий спай которой находился над каплей на расстоянии $(3...4) \cdot 10^{-3}$ м от ее вершины, и оптическим пирометром.

В опытах использовали корундовые чашки диаметром $(1,0...1,5) \cdot 10^{-2}$ м и высотой внутренней полости $(4...6) \cdot 10^{-3}$ м. Перед опытом каждая чашка обрабатывалась соляной кислотой, промывалась дистиллированной водой, спиртом-ректификатом и прокаливалась в вакууме при 1600 °С. Объем чашек при комнатной температуре и объем капли, возвышающейся над чашкой, определяли по известной методике [4].

В опытах использовали железо высокой чистоты. Железо после переплава содержало, %: 0,001 С, 0,002 Si, 0,001 S, 0,001 O; As, P и Mn не обнаружены. Ферромышьяковую лигатуру также выдерживали в токе водорода при температуре до 700 °С в течение 72 ч, после чего она содержала, %: 30,25 As, 0,0001 С, 0,002 S, 0,003 Si, 0,002 O, следы P и Mn. Слитки сплавов Fe - As выплавляли в вакуумной печи при остаточном давлении $\sim 6,7 \cdot 10^{-3}$ Па.

Предварительными опытами нами [4,5] было установлено, что для предотвращения образования пузырей в капле исходный образец металла должен иметь форму усеченного конуса. В этом случае при плавлении образца жидкий металл постепенно заполняет чашку и в результате образуются плотные слитки.

Перед опытом внутреннее пространство печи сопротивления длительное время дегазировали в холодном состоянии при остаточном давлении $\sim 6,7 \cdot 10^{-3}$ Па и заполняли очищенным аргонem. Затем в вакууме прогревали образец до температуры 500-800°С и в горячем состоянии запускали аргон. Фотографировали капли с пятикратным увеличением на репродукционные штриховые сверхконтрастные пластинки. Каждую навеску металла и чашку фотографировали при комнатной температуре после установки в печь, сформировавшуюся каплю фотографировали 3-4 раза с интервалом $(4,8 ... 6,0) \cdot 10^{-3}$ с.

При определении капиллярной постоянной по методике, разработанной С. И. Попел ем, или по видоизмененному способу Дорсея невозможно получить точное значение максимального диаметра «лежащей» капли, что служит причиной дополнительных погрешностей при измерениях поверхностного натяжения и краевого угла смачивания. С целью повышения точности определения геометрических параметров капли нами производилось горизонтальное и фронтальное ее фотографирование. Это позволило определить средний максимальный диаметр капли $2L_{cp}$ и количественно оценить асимметричность капли α :

$$\bar{\alpha} = \sum_{i=1}^n \alpha_i n; \quad \alpha_i = \frac{\bar{L} - L_i}{\bar{L}} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Полученные снимки капель обмеряли на большом инструментальном микроскопе и по графикам [6] определяли свободную поверхностную энергию расплавов с точностью $\pm 1,0$ %. Каждую каплю металла после эксперимента подвергали химическому анализу.

Плотность и поверхностные свойства расплавов железо-мышьяк. Плотность ρ и свободная поверхностная энергия σ исходного железа без добавок мышьяка при 1600 °С составляли соответственно 7190 кг/м³ и 1860 мДж/м², что находится в соответствии с литературными данными [1,2]. Экспериментальное определение плотности и поверхностного натяжения жид-

кого мышьяка осуществить невозможно, так как As сублимирует при температурах более низких, чем температура его плавления при $1,01 \cdot 10^5$ Па. Поверхностное натяжение As, рассчитанное приближенным методом, равно 107 мДж/м^2 , а плотность при 25°C 5730 кг/м^3 .

Плотность $\rho_{\text{Fe-As}}$ железомышьяковистых расплавов определяли делением массы капли на ее объем, который находили суммированием объема капли и объема чашки с учетом температурного расширения. В таблице 1 приведены результаты расчета этих величин (для одной из серий экспериментов). Падение плотности $\rho_{\text{Fe-As}}$ во всем интервале изучаемых концентраций мышьяка удовлетворительно передается прямолинейной зависимостью, разброс точек от прямой менее 1,0%.

Свободная поверхностная энергия σ при 1600°C снижается от 1860 для чистого железа до 710 мДж/м^2 для сплава, содержащего 30,9 % As. Причем введение 0,855 % As в чистое железо снижает σ_{Fe} на $\sim 445 \text{ мДж/м}^2$, а добавление 0,1 % As на $\sim 170 \text{ мДж/м}^2$.

Таблица 1

Результаты измерения плотности железомышьяковистых расплавов

Содержание As, мас. доля, %	$V_k \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3$	$V_T^0 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3$	$V_T^1 \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3$	$\sum V \cdot 10^{-6}, \text{ м}^3$	$m \cdot 10^{-3}, \text{ кг}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$
0,000	0,899	0,590	0,663	1,5620	11,245	7199
0,010	0,722	0,450	0,560	1,2821	9,205	7109
0,021	0,643	0,692	0,812	1,4550	10,4050	7150
0,043	0,772	0,582	0,683	1,4555	10,310	7083
0,070	0,753	0,439	0,507	1,2601	8,875	7043
0,110	0,662	0,510	0,597	1,2589	8,825	7010
0,184	0,739	0,460	0,549	1,2887	8,975	6968
0,283	0,673	0,324	0,419	1,0929	7,545	6903
0,446	0,735	0,720	0,783	1,5183	10,410	6856
0,606	0,644	0,660	0,747	1,3913	9,475	6811
0,855	0,760	0,780	0,872	1,6321	11,095	6800

В области больших концентраций мышьяка наиболее сильное уменьшение $\sigma_{\text{Fe-As}}$ наблюдается до 6,36 %, когда каждый массовый процент As приводит к снижению свободной поверхностной энергии на $\sim 150 \text{ мДж/м}^2$. Дальнейшее увеличение содержания As от 6,36 до 30,9 % приводит к плавному уменьшению $\sigma_{\text{Fe-As}}$ от 974 до 710 мДж/м^2 . Зависимость плотности $\sigma_{\text{Fe-As}}$ и свободной поверхностной энергии $\sigma_{\text{Fe-As}}$ от концентрации As в расплаве аппроксимируется уравнениями, представленными в таблице 2. Коэффициенты в уравнениях рассчитывались методом наименьших квадратов. Экспериментальная зависимость $\sigma_{\text{Fe-As}} = f(c_{\text{As}})$ описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma_{\text{Fe-As}} = \sigma_{\text{Fe}} - 523 \lg(1 + 1220 N_{\text{As}}). \quad (2)$$

Вычисленное по опытным данным значение поверхностной активности мышьяка значительно ниже, чем полученное СИ. Попелем и др. для серы (при содержании 0,10 % сера снижает поверхностное натяжение железа на 360- 400, а мышьяк только на $150\text{-}170 \text{ мДж/м}^2$).

Активность фосфора и мышьяка в расплаве может быть сопоставлена по величине обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества. Расчет обобщенных моментов фосфора P^{3-} и мышьяка As^{3-} по выражению $m = \frac{eZ}{r}$ приводят к значениям

$m_{P^{3-}} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ эл.ст.ед/см}$ и $m_{As^{3-}} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ эл.ст. ед/см}$ при $m_{Fe^{3+}} = 20,1 \cdot 10^{-2} \text{ эл.ст. ед/см}$.

Разность обобщенных моментов – $\Delta m_{\text{Fe-P}} = 13,3 \cdot 10^{-2}$ и $\Delta m_{\text{Fe-As}} = 13,6 \cdot 10^{-2} \text{ эл.ст.ед/см}$, что указывает на меньшую активность мышьяка в железе по сравнению с фосфором.

Таблица 2

Зависимость плотности и поверхностного натяжения железомышьяковистых расплавов при 1600 °С

Интервал концентраций мышьяка, масс. доля, %	Теоретические уравнения	
	Плотность ρ_{Fe-As} , кг/м ³	Свободная поверхностная энергия σ_{Fe-As} , мДж/м ²
0,000... < (0,100)	$\rho_{Fe-As} = 7200 - 2,5 \cdot 10^3 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$	$\sigma_{Fe-As} = 1860 - 2,39 \cdot 10^3 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$
0,100... < (1,000)	$\rho_{Fe-As} = 7124 - 5,1 \cdot 10^3 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$	$\sigma_{Fe-As} = 1668 - 2,75 \cdot 10^3 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$
1,000... < 30,9	$\rho_{Fe-As} = 6703 - 46 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$	$\sigma_{Fe-As} = 1501 - 50,7 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}] + 7,13 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]^2 - 0,34 [c_{As}, \text{масс. доля, \%}]$

Будучи поверхностно активным элементом, мышьяк уменьшает работу когезии расплавов Fe - As. Так, работа когезии расплава, содержащего 0,855% As, составляет 77,0 % от работы когезии расплава чистого железа, что указывает на заметное ослабление межчастичных связей при введении мышьяка в железо. Это можно объяснить, если принять, что разность значений электроотрицательностей атомов Fe и As при образовании связи между ними может быть представлена как степень перехода электронов от атомов Fe к атомам As. Примерами связи между атомами Fe и As могут быть соединения FeAs, Fe₂As и FeAs₂. Очевидно, в расплаве чистого железа сочетания Fe - Fe - Fe симметричны, а при наличии мышьяка в расплаве появляются несимметричные сочетания Fe - Fe - As, наличием которых и вызывается ослабление взаимодействия между атомами железа.

По изотерме поверхностного натяжения и активностям [6] по уравнению

$$\Gamma_{As} = \frac{\alpha_{As} (1 - N_{As}) \partial \sigma_{Fe-As}}{RT \partial U_{As}}, \quad (3)$$

рассчитана адсорбция по Гиббсу для мышьяка (рисунок).

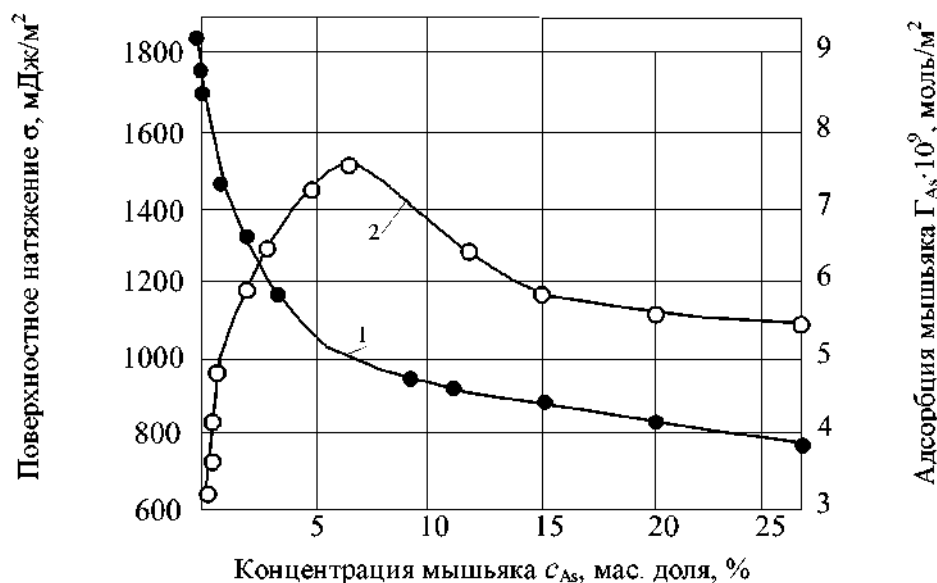


Рисунок - Поверхностное натяжение расплавов Fe-As и адсорбция мышьяка на поверхности железа при температуре 1600 °С от концентрации в них мышьяка:
 1 - поверхностное натяжение; 2 - адсорбция мышьяка

Изотерма адсорбции системы *Fe-As* проходит через максимум, численное значение которого $6,65 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², вблизи атомной доли мышьяка 6,8%.

Свободную межфазную энергию $\sigma_{т-ж}$ и работу адгезии W_a на границе раздела расплав - оксид алюминия рассчитывали на основе результатов измерений краевых углов смачивания железомышьяковистым расплавом химически чистого твердого Al_2O_3 по уравнениям

$$\sigma_t - \sigma_{т-ж} = \sigma_{ж} \cos \theta \text{ и } W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos \theta). \quad (4)$$

Анализ полученных данных показал, что работа адгезии возрастает с 455 для чистого железа до 690 мДж/м² для сплава, содержащего 0,855% *As*. Следовательно, работа адгезии возрастает с уменьшением межфазного натяжения. Поскольку адгезия обусловлена взаимным притяжением частиц фаз на границе их раздела, а это взаимное притяжение между жидким металлом и твердым оксидом алюминия в основном осуществляется через ионы кислорода в оксидной фазе, то для случая чистого железа мы имеем связи $[Fe] - (O - Al)$. По мере увеличения концентрации мышьяка в расплаве возрастает его адсорбция на поверхности раздела фаз в виде группировок $[Fe - As]$ и образуются дополнительные связи $[Fe - As] - (O - Al)$, образование которых усиливает суммарное притяжение железа к твердому оксиду, что и приводит к повышению работы адгезии.

Предполагая, что свободная поверхностная энергия твердого оксида алюминия σ_t на границе с газом остается постоянной во всех опытах, то разность $\sigma_{т-ж} - \sigma_t$ позволяет оценить изменения межфазного натяжения $\sigma_{т-ж}$. Значение $\sigma_{т-ж} - \sigma_t$ для чистого железа равно 1400 мДж/м² и в три раза больше работы адгезии, а при массовой доле *As* 0,855% эта разность составляет 730 мДж/м² и примерно равна W_a . Следовательно, возрастание значения адгезии приводит к уменьшению межфазного натяжения.

Выводы

1. Анализ полученных данных показал, что работа адгезии возрастает с 455 для чистого железа до 690 мДж/м² для сплава, содержащего 0,855% *As*. Работа адгезии возрастает с уменьшением межфазного натяжения.
2. При добавлении мышьяка в железоуглеродистые расплавы плотность их практически не изменяется, работа адгезии увеличивается, а поверхностное натяжение незначительно снижается. При введении в расплав 0,3 % мышьяка поверхностное натяжение снижается в пределах 200-250 мДж/м².

Список использованных источников:

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. - М.: Наука. - 1987. - 504 с.
2. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлургических расплавах. - К.: Наук. думка. - 1972. - 187 с.
3. Харлашин П.С. Миш'як в металургійних розплавах, процесах, технологіях. - К.: Вища шк. - 2007. - 538 с. - Рос.
4. Молонов Г.Д. Поверхностная активность мышьяка в железомышьяковистых расплавах. / Г.Д. Молонов, П.С. Харлашин // Изв. вузов. Чер. металлургия. - 1977. - №3 - С. 14-18.
5. Харлашин П.С. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Fe-As. / П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов и др. // Изв. АН СССР. Металлы. - 1977. - № 5. - С. 83-88.
6. Попель СИ., Никитин Ю.П., Иванов С. М. Графики для расчета поверхностного натяжения по размерам капли. - Свердловск: Изд. Урал. по литехн. ин-та. - 1961. - 18 с.

Bibliography:

1. Semenchenko V.K. Superficial phenomena in metals and alloys. - M.: Science. - 1987. - 504 p. (Rus.)
2. Naydich Yu.V. Contact phenomena in metallurgical fusions. - K.: Science fl. - 1972. - 187 p. (Rus.)
3. Kharlashin P.S. Arsenic in metallurgical fusions, processes, technologies. - K.: High school. - 2007. - 538 p. (Rus.)
4. Molonov G.D. Superficial activity of arsenic in iron-arsenic fusions. / G.D. Molonov, P.S. Kharlashin // Izv. vuzov. Black metallurgy. - 1977. - №3. - P. 14-18. (Rus.)

- Рецензент: В.А. Маслов,
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

27